

JP 2007-327126 A 2007.12.20

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-327126

(P2007-327126A)

(43) 公開日 平成19年12月20日(2007.12.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 61/00 (2006.01)	C 2 2 B 61/00 Z A B	4 G O 6 6
B O 1 J 20/26 (2006.01)	B O 1 J 20/26 E	4 K O O 1
B O 1 J 20/34 (2006.01)	B O 1 J 20/34 G	
C 2 2 B 3/24 (2006.01)	C 2 2 B 3/00 L	
C 2 2 B 3/04 (2006.01)	C 2 2 B 3/00 A	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-161014 (P2006-161014)

(22) 出願日 平成18年6月9日(2006.6.9)

(71) 出願人 505374783

独立行政法人 日本原子力研究開発機構
茨城県那珂郡東海村村松4番地49

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫

(74) 代理人 100140109

弁理士 小野 新次郎

(74) 代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74) 代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74) 代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子材料中のスカンジウムを溶出回収する方法

(57) 【要約】

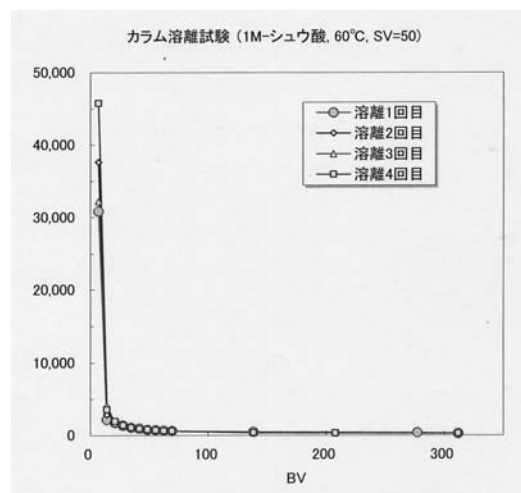
【課題】

高分子材料（吸着処理材）中または溶液中のスカンジウムを回収する方法であり、処理水からスカンジウムを吸着回数させた後、溶離剤によってスカンジウムを容易に回収可能な方法を提案するものである。

【解決手段】

溶離剤としてクエン酸塩などの食品添加物、または蔞酸のような有機酸を用いることで環境汚染負荷を低減可能であり、さらには、これらの有機酸は固体高分子吸着材を損傷しないので、何回もの吸着材の再利用が可能である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スカンジウムが吸着、固定された固体高分子材料中のスカンジウムを溶出回収する方法。

【請求項 2】

スカンジウム含有溶液中から固-固抽出、固-液抽出を行うことが可能な、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

スカンジウムを含有する溶液に固体高分子吸着材を浸漬させてスカンジウムを吸着材に吸着させた後、吸着材に損傷を与えない有機酸を用いてスカンジウムを吸着材から有機酸中に溶離回収することにより、吸着材の再利用が可能であることを特徴とする、固体高分子吸着材中のスカンジウムを溶出回収する方法。

10

【請求項 4】

溶離回収されたスカンジウム含有有機酸溶液中にアミン型吸着材を浸漬させて、スカンジウムを再吸着させる、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

固体高分子吸着材として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系やステレンビーズなどの石油由来の高分子材料、セルロース、ポリ乳酸や植物などの天然由来の天然高分子材料、又はリン酸基若しくはホスホン酸基のリンをリガンドとする高分子材料が使用され、又、有機酸として、シュウ酸若しくはその塩、クエン酸若しくはその塩、酒石酸若しくはその塩、又は有機酸溶液を pH 調製により得られる溶液が使用される請求項 3 記載の方法。

20

【請求項 6】

アミン型吸着材が、官能基として (RH_2) を有する 1 級アミン、官能基として (R_2NH) を有する 2 級アミン、若しくは官能基として (R_3N) を有する 3 級アミンが導入されたエチレンジアミン基又はジエチレントリアミン基を有する高分子材料であり、その R が脂肪族及び / 又は芳香族である請求項 4 記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体および液体高分子中に固定化されたスカンジウムを回収する方法に関する。また、本発明はメッキ分野などで回収が困難であるスカンジウムを含有した溶液中からスカンジウムを単離回収する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

スカンジウムとその化合物は、触媒や超伝導材料の原料として、工業的、化学的あるいは農学的にユニークな利用法が考案されている。ニッケルアルカリ蓄電池の陽極に 2.5-25 % のスカンジウムを添加すると、電圧の安定性が良くなり寿命が長くなることが知られている。酸化スカンジウムはアルコールの製造、酢酸の酸化、環状化合物への変換などの触媒としても用いられている。農業においては、トウモロコシ、小麦、ひまわりなどの植物種子を硫酸スカンジウムで処理をすると発芽を促進させる効果があることなどもあるといわれている。

40

【0003】

最近ではアルミニウムに添加すると、ほとんどのアルミニウム合金の固体状態および液体状態での各種の性質を顕著に改善すると言われている（例えば、非特許文献 1 及び 2 参照）。スカンジウムは地殻中 22ppm の存在比を示しているが、その存在形態がレアアースとして多く存在し、高濃度の単体の鉱石としては産出量が少ないため、現在はタングステ

50

ンやウランの精錬後の残渣（副産物）として多くが得られている。こうした残渣からスカンジウムを分離回収する方法としては、溶媒抽出法（例えば、特許文献1参照）や、キレート樹脂による吸着法（例えば、特許文献2参照）および陽イオン交換樹脂上にスカンジウム等を吸着させた後にキレート剤でスカンジウムのみを溶離する方法（例えば、特許文献3参照）が知られている。しかし、一般にウラン鉱石中の浸出残滓あるいはタングステン浸出残滓は相当量のウランやトリウム（Th）を含んでいる。特に、トリウムはスカンジウムと化学的挙動が類似しているため、分離が困難である。

【0004】

溶媒抽出法ではスカンジウムに対する選択性が低いため、高い濃度のスカンジウムに濃縮するためには多くのプロセスを必要とし、その結果、廃液処理の問題を生じ、しかも近年問題にあがっている有機リン溶剤を使用するため、環境保全にも適していない。キレート樹脂を用いてスカンジウムを吸着回収する方法（例えば、特許文献4参照）は、タングステン浸出残渣などのスカンジウムを含有する溶液をエーテル処理した後に、特定のキレート樹脂に接触させ、スカンジウムを選択吸着させた後に溶離液を樹脂に通じて吸着したスカンジウムを離脱させる方法であるが、スカンジウムと共に不可避免的に吸着されるトリウムの分離については全く考慮されていない。また陽イオン交換樹脂を用いる方法（例えば、特許文献3参照）は、スカンジウム含有液を陽イオン交換樹脂に通じてスカンジウムを樹脂に吸着させ、スカンジウムと共に不可避免的に吸着されるトリウムを分離するために、吸着後、特定の溶離液を樹脂に通じ、樹脂上にトリウムを残してスカンジウムを選択的に樹脂から溶離させる方法であるが、この方法でもトリウム等を完全に除去することはできていない。

【0005】

このように、スカンジウムの精錬に関しては、技術が明確化されておらず、その単体を得るための単離精製が困難であるため、1キログラムあたり200万程度と高価である。そして、高価であるがゆえに、これまで研究が進められておらず、成果に関する報告が少ない。

【0006】

液中の金属を回収する方法としては、固体の吸着材中にはじめに捕捉することが賢明であると思われるが、スカンジウムを溶解する方法としては、塩酸、硝酸などの鉱酸を用いることが一般的である。しかし、元鉱石が合金であるため、他金属とのコンタミネーションが生じやすい。また、鉱酸であるため、使用溶液pHが酸性域に限定されることが多い。これまでも酸性溶液中のスカンジウムの吸着回収操作は可能なものの、脱離回収が困難である。また、弱酸から中性域での使用は吸着に際して安定度が低く、絶対吸着量が低くなってしまう。

【0007】

金属精錬業（メッキ工場）では、メッキ後の使用水からメッキに使用した金属を回収し、再利用しているが、ニッケル-スカンジウム混合溶液からのスカンジウムを単離が困難であるという問題があがっている。この問題をクリアできれば、高価なスカンジウムの再利用が可能になるだけでなく、鉱石からの単離精錬が可能になることで、半導体、携帯電話産業などで普及し、経済的な効果が見込める。

【特許文献1】特開平9-291320号公報

【特許文献2】特開平1-108118号公報

【特許文献3】特開平1-502976号公報

【特許文献4】特開平1-108118号公報

【非特許文献1】藤川辰一郎、純アルミニウムおよびアルミニウム合金におけるスカンジウム—その挙動と添加効果

【非特許文献2】Wakui et al, Selective recovery of trace scandium from acid aqueous solution with (2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphonate)-impregnated resin

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0008】**

本発明は、高分子材料（吸着処理材）中または溶液中のスカンジウムを回収する方法を提案するものであり、又、処理水からスカンジウムを吸着回数させた後、溶離剤によってスカンジウムを容易に回収可能な方法を提案するものである。

【0009】

この固体高分子からスカンジウムを回収する方法の提案は、固体中のみならず液中からの回収も可能にする方法を提案するもので、これまで精錬法であった、溶媒抽出法や凝集沈殿法にかわる新規なスカンジウムの回収法である。これにより、最終的に廃液となる処理液を大幅に減少させることが可能なことと、溶離剤としてクエン酸、クエン酸塩などの食品添加物、またはシュウ酸のような有機酸を用いることで環境負荷を低減可能な方法を提案できる。さらには、これまで1バッチごと、使用していた処理剤を溶離可能にしたことで、吸着材の再利用が図れ、環境に優しいエコマテリアルの創製にも繋がる。

10

【課題を解決するための手段】**【0010】**

上記課題を解決するため鋭意研究した結果、本発明者らは、

1. 溶離液（処理）温度をあげることで、より効果的に回収することを可能にした。

【0011】

2. 溶離剤の最良の選定をした。

【0012】

即ち、本発明においては、固体高分子吸着材を使用してスカンジウムを吸着させた後、この吸着材からスカンジウムを溶離させるに当り、塩酸等の吸着材からのスカンジウムの溶離の際に吸着材に損傷を与える溶離液ではなく、有機酸からなる溶離液を使用して吸着材からスカンジウムを溶離する際に吸着材に損傷を与えることなく、この高分子吸着材を何度も再使用でき、且つ溶離液として有機酸を使用することで環境負荷を低減することを特徴とする固体高分子吸着材中のスカンジウムを溶出回収方法である。

20

【0013】

本発明において使用される固体高分子吸着材として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系やスチレンビーズなどの石油由来の高分子材料、セルロース、ポリ乳酸や植物などの天然由来の天然高分子材料、又はリン酸基若しくはホスホン酸基のリンをリガンドとする高分子材料が使用されるが、これらの固体高分子材料と同等のものであればそれ限定されるものではない。又、有機酸として、シュウ酸若しくはその塩、クエン酸若しくはその塩、酒石酸若しくはその塩、又は有機酸溶液をpH調製により得られる溶液が使用されるが、これらの酸と同等のものであれば、それに限定されるものではない。

30

【発明の効果】**【0014】**

本発明によれば、スカンジウムを吸着した固体およびスカンジウムを含有する液体から特定の有機酸を使用してスカンジウムを回収する方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】**【0015】**

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0016】

本発明は、スカンジウムを含有する溶液に高分子吸着材を浸漬させてスカンジウムを高分子体に吸着させた後、この吸着材から有機酸を用いてスカンジウムを溶離回収する。さらに、溶離回収させたスカンジウム含有有機酸溶液中にスカンジウムの溶離回収が容易なアミン型吸着材を浸漬させて、スカンジウムを再吸着させる方法である。溶液状態はどのようなpHでも良いが、特に強酸性域から回収することを可能にする。アミン型吸着材としては、エチレンジアミン型、ジエチレントリアミン型又はジエチルアミン型などの吸着材が使用される。

【0017】

50

本発明においては、スカンジウムを含有する溶液に高分子吸着材を浸漬させて行なわれる固液抽出操作に加え、有機酸からなる溶離剤中に、スカンジウムを吸着させた吸着材とは別の吸着材（例えば、アミン型吸着材）を同時に浸漬させることにより、吸着材間でスカンジウムを移動させることからなる、固固抽出操作も可能である。

【0018】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を限定することを意図するものではない。

【実施例1】

【0019】

予めpH2、25℃に調製したスカンジウム溶液中で放射線グラフト重合により作製したリン酸基を有する捕集材（リン酸型の吸着材）を浸漬させて、捕集材1kgあたりに300-500mgのスカンジウムが吸着された捕集材を準備した。次いで、表に示すような溶離剤を用いてスカンジウムの溶出量を測定した。リン酸基を有する捕集材としては、特開2005-152756号および特開2004-99715号で開示されている方法により作製することができる。

【0020】

(表1)スカンジウムの溶離剤の種類および溶離率を示す。(室温処理)

【0021】

【表1】

表1 室温における溶出試験

溶離剤の種類	濃度	溶離時間	溶離率
塩酸	2M	24h	17
	10%	24h	20
	6M	24h	28
	12M	24h	85
酒石酸	1M	24h	3
シュウ酸	1M	24h	60
リンゴ酸	1M	24h	4
アミド硫酸	0.1M	24h	2
蟻酸	0.1M	24h	2
アミド硫酸アンモニウム	0.1M	24h	2
蟻酸アンモニウム	0.1M	24h	2
チオシアン酸アンモニウム	2M	24h	2
硫酸アンモニウム	1M	24h	1
硫酸	1M	24h	10

【0022】

(表2)スカンジウムの溶離剤の種類および溶離率を示す。(加温処理)

【0023】

【表 2】

表2 60℃における溶出試験

溶離剤の種類	濃度	溶離時間(h)	溶離率(%)
シュウ酸	1M	1	65
	1M	2	70
	1M	24	100
	2M	1	88
	2M	2	90
	3M	1	100
クエン酸三ナトリウム二水和物	1M	1	81
	1M	2	85
	1M	24	100
クエン酸	1M	24	6
水酸化ナトリウム	1M	24	43
水酸化カリウム	1M	24	69

10

表 1 に示すように、室温での回収の場合、濃塩酸を用いると、85%のスカンジウムを回収可能であるが、塩酸による捕集材の損傷が激しく再利用できない。しかし、溶離温度を60度にした場合、表 2 に示すように、シュウ酸などの有機酸で溶出可能なことがわかる。また、溶離剤の濃度をあげることで溶出効果が早まる。

20

【実施例 2】

【0024】

1 ppm、pH 2 に調製したスカンジウム溶液をカラムに充填した吸着材（リン酸型吸着材）に通液させ、飽和させた。その後、60℃、1Mに調製したシュウ酸をSV50で吸着材中のスカンジウムを溶離させ、再度、吸着・溶離を繰り返した。繰り返し使用5回行った際の溶出曲線を図 1 に示す。各回の吸着量は若干異なるものの、溶出効果は同様であり、繰り返しの伴う材料の損傷は認められなかった。なお、図のBVは、Bed Volumeの略で処理液の「流出液量」や「供給液量」を示し、吸着材体積の何倍量、通液させたかを評価しているため、Bedという単語を用いている。

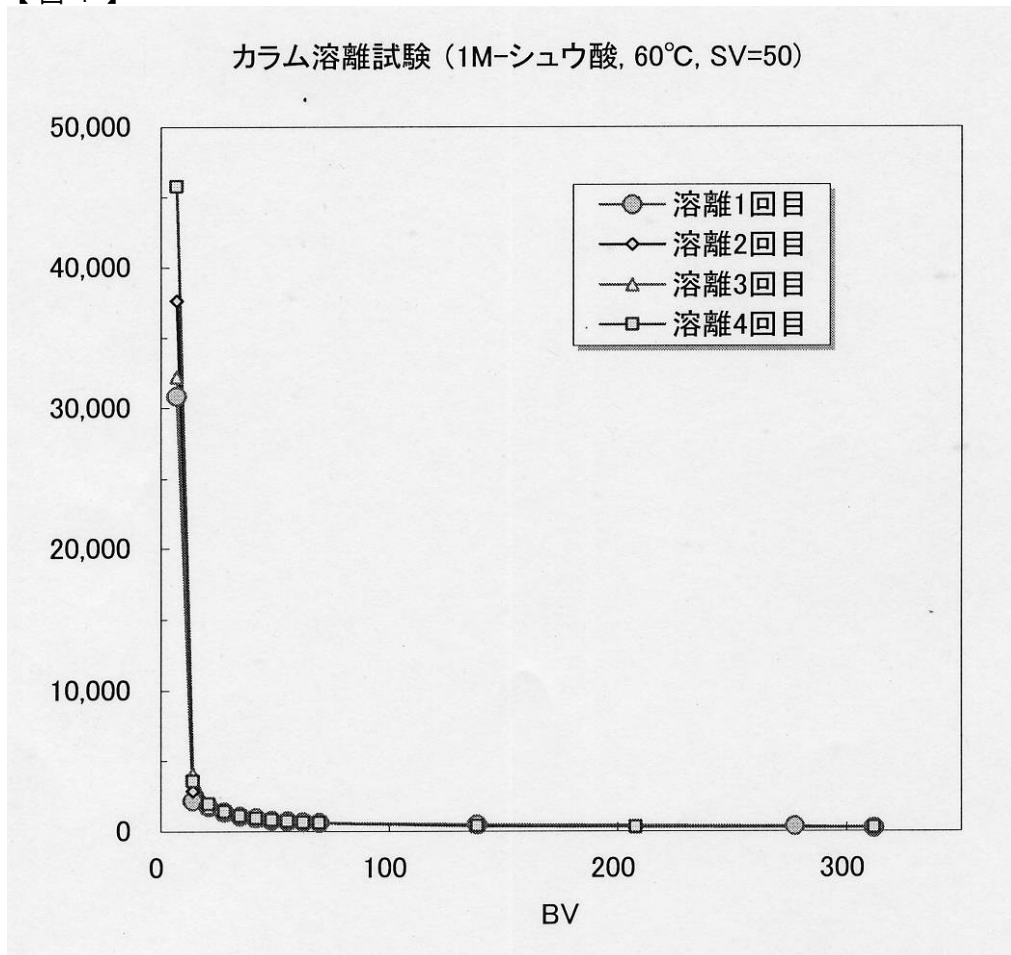
30

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図 1】スカンジウムをカラムの吸着材に吸着させた後、1 M - シュウ酸、60℃、SV = 50 を通液した場合の溶離試験結果を示す図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00	Z
	C 2 2 B 7/00	G

(72)発明者 瀬古 典明

群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 玉田 正男

群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

F ターム(参考) 4G066 AB07D AC02B AC07B AC13B AC23B AD10B AD20B CA46 DA07 GA11

4K001 AA42 BA21 DB01 DB36